

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-284938

(43)Date of publication of application : 22.11.1990

(51)Int.Cl.

C08L 11/00

C08L 23/28

C08L 27/12

(21)Application number : 02-069879

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing : 22.03.1990

(72)Inventor : OBRECHT WERNER
GREVE HEINZ-HERMANN
WENDLING PETER
EISELE ULRICH
MUSCH RUEDIGER

(30)Priority

Priority number : 89 3910101 Priority date : 29.03.1989 Priority country : DE

(54) POLYCHLOROPRENE MATERIAL SUITABLE FOR PRODUCING HIGH-DAMPING
VULCANIZATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a polychloroprene material which has a reduced resilience without detriment to the mechanical properties and is suitable for producing a high-damping vulcanizate by combining polychloroprene with a fluorinated polyolefin in a specified ratio.

CONSTITUTION: This material comprises 50-99 wt.% polychloroprene (A) and 1-50 wt.% fluorinated polyolefin (B) and is obtd. e.g. by mixing water dispersions of ingredients A and B, coprecipitating the ingredients, and normally treating the coprecipitate.

⑫ 公開特許公報(A)

平2-284938

⑤ Int. Cl.⁵C 08 L 11/00
23/28
27/12

識別記号

L B G
L D B
L G B

庁内整理番号

6770-4 J
7107-4 J
7445-4 J

④ 公開 平成2年(1990)11月22日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 高ダンピング加硫物の製造に適するポリクロロブレン材料

⑰ 特 願 平2-69879

⑱ 出 願 平2(1990)3月22日

優先権主張 ⑲1989年3月29日 ⑳西ドイツ(DE)㉑P3910101.0

⑳ 発 明 者 ベルナー・オブレヒト ドイツ連邦共和国デー4130メルス2・ホルダーベルガーシュトラッセ 108

㉒ 発 明 者 ハインツ・ヘルマン・グレーフェ ドイツ連邦共和国デー5000ケルン30・ハイデマンシュトラッセ 76

㉔ 発 明 者 ベーター・ベンドリン グ ドイツ連邦共和国デー5090レーフェルクーゼン1・フランツ・マルク・シュトラッセ 9

㉖ 出 願 人 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国レーフェルクーゼン(番地なし)

㉘ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

高ダンピング加硫物の製造に適するポリクロロブレン材料

2. 特許請求の範囲

1. (A) ポリクロロブレン50～99重量%、
(B) フッ素化ポリオレフィン1～50重量%

からなり、%が(A)+(B)に対するものである材料。

2. 加硫物の製造に対する特許請求の範囲第1項記載の材料の利用。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリクロロブレンおよびフッ素化ポリオレフィンを含む材料、そのような材料の製造法ならびに高ダンピング加硫物の製造におけるそれらの利用に関する。

ポリクロロブレンゴムはそれらが用いられるように低ダンピング加硫物の製造に、たとえばタイヤトレッド(DIシューリツヒ(Schuring))

編、「ゴム分科会シンポジア(the Rubber Division Symposia)」、第一巻、ACSゴム分科会第122回会議(122nd Meeting of the Rubber Division)、イリノイ州(Illinois)、シカゴ(Chicago)、1982年10月5～7日、282～298頁)に対して適する。加硫物は高い硬度と高い強度ならびに高い反撥弾性を有する。

ポリクロロブレンはまたたとえば油、熱およびオゾン抵抗性のような望ましい性質のためダンピング要素の製造のために興味がある。もしも機械的な振動のダンピングがたとえば油、水または空気のような二次的な媒体によるよりもむしろゴム自身によつて影響を受けるとしたら、反撥弾性を減ずる多量の充てん剤が組み込まれるが、たとえば硬度、弾性、強度および破断時の伸びのような加硫物の機械的な性質に不利な影響をもたない。

驚くべきことに、現在市販のポリクロロブレンの加硫物と対称的にフッ素化ポリオレフィンを含

んでいるポリクロロブレン材料の加硫物は、機械的性質をかなり下げることなく、明らかに減少した反撥弾性を有する。

本発明の目的はまた

(A) ポリクロロブレン50~99、好ましくは70~97、より好ましくは80~95重量%、

(B) フッ素化ポリオレフィン1~50、好ましくは3~30、より好ましくは5~20重量%からなり、%が(A)+(B)に対するものである材料である。

適当なポリクロロブレン(A)は、重合した2-クロロブレン単位に加えて、クロロブレン重合物に対して0.05~30、好ましくは0.1~20重量%のほかのエチレン形不飽和モノマーまたはイオウを含んでもよいクロロブレン重合物、すなわちたとえば「有機化学の方法(Methoden der Organischen Chemie)」、(ホーベン-ウエイル(Houben-Weyl))、第E20/2巻、842~859頁、ゲオルゲ-ティーム社(Georg Thiem

か)はモノマーの転加率の増加によつて、または重合時に橋かけ効果を有するモノマーの添加によつて行つてもよい。

ポリクロロブレン(A)の製造は一般に公知の方法、たとえば0~70℃、好ましくは5~50℃におけるエマルジョン重合によつて行つてよい。

ポリクロロブレン(A)の粘度調節のため、製造はたとえばドイツ特許出願公開第3,002,711号、英国特許第1,048,235号、フランス特許第2,073,106号に記載されたメルカプタンあるいはたとえばドイツ特許出願公告第1,186,215号、ドイツ特許出願公開第2,156,453号、第2,306,610号および第3,044,811号、ヨーロッパ特許第53319号、英国特許第512,458号および第952,156号および米国特許第2,321,693号および第2,567,117号に記載されたキサントゲンジスルフィドのような通常の連鎖移動剤の存在で行つてもよい。

イオウ改質ポリクロロブレン(A)において、目

e Verlag)、シュトゥットガルト(Stuttgart)-ニューヨーク、1987年に記載されたポリクロロブレンである。

それらは一般に5~140、好ましくは10~120のムーニー粘度(DIN53523による)、(ML1+4)/100℃および0℃以下、好ましくは-25℃以下のガラス転移温度を有する。

クロロブレンと共重合可能な好ましいエチレン形不飽和の「ほかのモノマー」はとくに2,3-ジクロロブタジエンおよび1-クロロブタジエンである。イオウ改質ポリクロロブレン(A)が好ましい。

イオウ改質ポリクロロブレンの製造に対して用いられる元素状イオウの量は一般に用いたモノマーに対して0.05~1.5、好ましくは0.1~1重量%である。もしもイオウ供与体を用いるならば、その量は放出されたイオウが上で述べた量に対応するように計算せねばならない。

ポリクロロブレン(A)は未橋かけ、すなわちトルエン可溶であつても橋かけしていてもよい。橋

かけの粘度はたとえばドイツ特許出願公開第1,911,439号、第2,018,736号、第2,755,074号および第3,246,748号、ドイツ特許第2,645,920号、ヨーロッパ特許第21212号および第200,857号、フランス特許第1,457,004号および米国特許第2,264,713号、第3,378,538号、第3,397,173号および第3,507,825号に記載された通常のパブチゼーション剤を用いることによつて調整することができる。

もちろんポリクロロブレン(A)はまた異なつたクロロブレン重合物の混合物であつてもよい。

一般に、フッ素化ポリオレフィン(B)は高分子量であり、-30℃以上、好ましくは100℃以上のガラス転移温度、59~76、好ましくは65~76、より好ましくは70~76重量%のフッ素含量、0.05~2、好ましくは0.08~1μmの平均粒子直径(d₅₀)を有する。好ましいフッ素化ポリオレフィン(B)はポリテトラフルオ

ロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体およびエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体である。フッ素化ポリオレフィンによく知られている(シルドクネヒト(Schildknecht))、「ビニルおよび関連ポリマー(Vinyl and Related Polymers)」、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons, Inc.)、ニューヨーク、1952年、484-494頁；ウォール(Wall)、「フッ素ポリマー(Fluoropolymers)」、ワイリー・インターサイエンス(Wiley-Interscience)、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons, Inc.)、ニューヨーク、第13巻、1970年、623-654頁；「現代プラスチック百科事典(Modern Plastics Encyclopedia)」、1970-1971年、第47巻、No.10A、1970年10月、マグロー・ヒル(McGraw Hill Inc.)、ニューヨーク、134、

138および774頁；「現代プラスチック百科事典」、1975-1976年、1975年10月、第52巻、No.10A、マグロー・ヒル(McGraw Hill, Inc.)、ニューヨーク、27、28および472頁；K.ヒンツァー(Hintzer)、「有機化学の方法(Methoden der Organischen Chemie)」、(ホーベン・ウエイル(Houben-Weyl))、第E20/2巻、1030-1041頁；ゲオルグ・ティエメ出版(Georg Thieme Verlag)、シュトゥットガルト(Stuttgart)-ニューヨーク、1987年ならびに米国特許第3671487号、第3723373号および第3838092号参照。

フッ素化ポリオレフィン(B)は好ましくは未焼結の形で用いる。

本発明の好ましい具体化によつて、ポリクロロブレン(A)の水性分散系とフッ素化ポリオレフィン(B)のそれとを混合し、重合物を共に沈殿させ、一般に公知の方法によつて処理する。

この目的に対して好ましいポリクロロブレン(A)の分散系は10-60、好ましくは20-40重量%の固形分含量を有し、この目的に対して好ましいフッ素化ポリオレフィン(B)の分散系は30-70、好ましくは50-60重量%の固形分含量を有する。分散系中に存在する平均粒子直径(d_{50})は好ましくは0.03-0.08、より好ましくは0.1-0.5 μm である。

もしも、上記のように好ましい具体化によつて、ポリクロロブレン(A)とフッ素化ポリオレフィン(B)の水性分散系の混合物を共に沈殿させ、次にそれらを常法により、たとえば噴霧乾燥、凍結乾燥あるいは無機もしくは有機塩、酸、塩基またはたとえばアルコールとケトンのように水と混合する有機溶媒の好ましくは20-150℃、より好ましくは50-100℃の温度における凝析によつて処理することができる。乾燥は50-200℃、好ましくは70-150℃において行つてよい。

ポリクロロブレン(A)とフッ素化ポリオレフィ

ン(B)を共に沈殿させることによる好ましい具体化の変形として、共に沈殿させた生成物((A)+(B))はポリクロロブレン(A)(フッ素化ポリオレフィン(B)を含まない)と一緒にしてもよい。

この代わりの方法によつて、たとえば次のものを混合してもよい。

(a) 両者のポリマーの水性分散系の混合物から共に沈殿させたポリクロロブレン(A)とフッ素化ポリオレフィン(B)25-75、好ましくは40-60重量部、

(b) ポリクロロブレン(A)(フッ素化ポリオレフィン(B)を含まない)75-25、好ましくは60-40重量部、もし必要ならば、

(c) 成分(a)+(b)+(c)の混合後、フッ素化ポリオレフィンの要求された含量が得られるような充分な量のフッ素化ポリオレフィン、あるいは

(a)・両方のポリマーの水性分散系の混合物から共に沈殿させたポリクロロブレン(A)とフッ素

化ポリオレフィン(B)、

(b) フッ素化ポリオレフィン(B)はもちろん共に用いてよい、

成分(A)および(B)を含んでいる本発明による材料は一般に5~150、好ましくは10~120のムーニー粘度、(ML1+4)/100℃を有する。

成分(A)および(B)を含んでいる本材料は、もし必要ならば充てん剤の添加後、そしてもし必要ならばさらに添加後、高温、好ましくは100~250℃において酸化亜鉛および/または酸化マグネシウムから選ばれた加硫促進剤の存在で加硫してもよい。

本発明による材料の加硫物から作られたゴム製品はダンピング要素、たとえばエンジンマウント、ねじれ、振動ダンパーおよび同様な製品としてすぐれて適する。

次の実施例において述べられた部は重量部であり、%は重量%である。

実施例

(A)=活性化剤相

ホルムアミジンスルフィン酸1%水溶液

0.05部

反応は40℃の内部温度で容易に開始した。放出された重合熱は外部冷却系によつて消散され、重合温度は45℃に維持された。65%のモノマー転化率に達すると、反応はフェノチアジンの添加によつて停止された。残留モノマーは減圧下水蒸気蒸留によつて除去された。ラテックスのpHは酢酸を用いて6.5の値まで低下させた(ラテックスA)。

ポリクロロブレンA

重合物はラテックスAから凍結凝析によつて分離された。ムーニー粘度は46(ML1+4)/100℃であつた。

ラテックスB(=イオウ改質クロロブレン/2,3-ジクロロブタジエン共重合体)

クロロブレン98.8gと2,3-ジクロロブタジエン12gを、不均化レジン酸の70%水溶液50g、ナフタレンスルホン酸-ホルムアルデヒド

I. 出発原料の製造

ラテックスA(=クロロブレン2/3-ジクロロブタジエン共重合体の水性分散系)

それぞれ50ℓの体積を有する7つの同じ反応器からなる重合カスケードの最初の反応器中に、水相(W)とモノマー相(M)が一定比で計測および調節装置を経て導入され、そしてまた活性化剤(A)も導入された。槽あたりの平均滞留時間は25分であつた。

(M)=モノマー相

クロロブレン	95部
2,3-ジクロロブタジエン-(1,3)	5.7部
n-ドデシルメルカプタン	0.22部
フェノチアジン	0.015部

(W)=水相

脱イオン水	125部
不均化アビエチン酸のナトリウム塩	2.8部
ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドの縮合生成物のナトリウム塩	0.7部
水酸化カリウム	0.6部

縮合物のナトリウム塩5g、水酸化カリウム5g、無水ピロリン酸ナトリウム3g、トリイソプロパノールアミン5gおよび水性イオウ分散系(50g)10gを加えた水1,250g中に乳化させた。

エマルジョンは窒素でバージし、50℃に加熱し、触媒溶液の添加によつて開始させた。重合の間、触媒溶液は、混合物の温度が50℃を越えないようにさらに導入した。60%のモノマー転化後、テトラエチルチウラムジスルフィド10gをクロロブレン中15%溶液として加えた。66%の転化が達成されたとき、重合はジエチルヒドロキシルアミン(2.5%水溶液の形で)の添加によつて停止させた。残留モノマーは減圧下水蒸気蒸留によつて除去した。この方法で得られたラテックスは続いてn-ジブチルアミン1gとテトラエチルチウラムジスルフィド12gの存在で25℃において20時間ペプチゼーションを行つた。ラテックスのpHは酢酸を用いて6.5に減少させた(ラテックスB)。

ポリクロロブレンB

重合物は凍結凝析によつてラテックスBから分離した。ムーニー粘度は33 (ML1+4) / 100℃であつた。

ラテックスC (= ポリテトラフルオロエチレンの水性分散系)

® テフロン30-N、デュポン (du Pont)

PTFE

重合物は塩化カルシウムを用いてラテックスCから沈殿させた。

実施例1-6

ラテックスAまたはBはそれぞれ下に示した量 (固形分にもとづく) のラテックスと混合し、pH 6.5で凍結凝析によつて沈殿させ、処理した。

第1表

実施例	ラテックス(部)			得られた混合物のムーニー粘度 [(ML1+4) / 100℃]
	A	B	C	
1	98		2	44
2	95		5	46
3	93		7	50
4	90		10	50
5	80		20	49
6		98	2	31
比較例1	ポリマーA			46
比較例2	ポリマーB			33

DIN 53523の1~3部による生ゴムの試験

生ゴムから得られた混合物は次の配合によつて調製し、これらを加硫した。

配合1	部
生ゴム	100
酸化マグネシウム ¹⁾	4
酸化亜鉛 ²⁾	5

ステアリン酸	1
老化防止剤	1.5
オゾン防止剤 ⁴⁾	1.5
カーボンブラックN-220 ⁶⁾	35
カーボンブラックN-774 ⁷⁾	25
カオリン ¹⁰⁾	65
分散剤および滑剤 ⁸⁾	3
柔軟剤 ⁹⁾	25
エチレンチオウレア	2
ジフェニルチオウレア	2

1) マグライト (Maglite) D、メルク社 (Merck & Co.)

2) 酸化亜鉛、活性、バイエル社 (Bayer AG)、高度に分散した沈降酸化亜鉛

3) バルカノックス (Vulkanox) OCD、バイエル社

4) オゾン防止剤AFD、バイエル社

5) オゾン保護ワックス110、バイエル社

6) コラックス (Corax) 6、デガツサ社 (Degussa)

7) デュレックス (Durex) O、デガツサ社
 8) Aフラックス (Flux) S、ライン・ヘミ社 (Rhein-Chemie)
 9) バルカノール (Vulkanol) OT、バイエル社
 10) カオリンKTG、ガイセンハイマー・カオリンベルケ・エルブスロー社 (Geisenheimer Kaolinwerke Erbsloh and Co.)

配合2	部
生ゴム	100
カーボンブラックN-762	75
ポリエーテルポリチオエーテル	10
スチレン化ジフェニルアミン	2
N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン	0.5
ステアリン酸	0.5
酸化マグネシウム	4
酸化亜鉛	5

得られた加硫物 (配合1 : 150℃ / 40分、

配合2:150℃/20分)に対して、引張強度、
破断時の伸びおよび10%伸びにおけるモジュラ
スはDIN53504によつて、ならびに反撥弾
性はDIN53512によつて、引裂抵抗はDIN
53515によつて試験した。

第2表

実施例	配合	加硫物の性質		
		引張 強度 (MPa)	引裂 抵抗 (N/mm)	反撥弾性 (%)
1	1	8.6	12	33
2	1	8.6	13	27
3	1	9.8	12	25
4	1	10.1	13	21
5	1	12.1	14	6
6	2	15.7	14	34
比較例1	1	9.0	12	35
比較例2	2	16.0	14	36

本発明の主なる特徴および態様は以下のとおり
である。

1. (A) ポリクロロブレン50~99重量%、

(B) フッ素化ポリオレフィン1~50重
量%

からなり、%が(A)+(B)に対するものである材
料。

2. (A) 70~97重量%、

(B) 3~30重量%

からなる上記1に記載の材料。

3. (A) 80~95重量%、

(B) 5~20重量%

からなる上記1および2に記載の材料。

4. 重合物(A)および(B)の水性分散系を混合
し、共に沈殿させ、常法により処理することによ
る上記1~3に記載の材料の製造法。

5. 加硫物の製造に対する上記1~3による材
料の利用。

特許出願人 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

代理人 弁理士 小田島 平 吉



第1頁の続き

⑦発明者 ウルリツヒ・アイゼレ

ドイツ連邦共和国デー5090レーフェルクーゼン1・アルフ
レート-クビン-シュトラッセ 13

⑦発明者 リュディガー・ムツシ
ユ

ドイツ連邦共和国デー5060ベルギツシュグラートバツハ
2・アルテンベルガー-ドーム-シュトラッセ 169